

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012542

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C09D183/05

C01B 33/12

C09K 3/10

H01B 3/00

H01B 3/12

(21)Application number : 09-167348

(22)Date of filing : 24.06.1997

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(72)Inventor : MORISHIMA HIROYUKI  
NOBE SHIGERU  
ENOMOTO KAZUHIRO

(54) COATING LIQUID FOR FORMING SILICA-BASED COATING FILM, SILICA-BASED COATING FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating liquid used for forming silica-based coating films, good in thick coating film formability, and enabling to produce the silica-based coating films not generating cracks, to provide the silica coating film, and to provide a semiconductor device having the silica-based coating film as an interlayer insulating film.

SOLUTION: This coating film liquid for forming silica-based coating films contains a siloxane oligomer obtained by hydrolyzing and polycondensing (A) a trialkoxysilane of the formula:  $\text{HSi(OR)}_3$  (R groups are each a 1-4C alkyl group; the three R groups are the same or different from each other) and a hexaalkoxydisilane of the formula:  $(\text{RO})_3\text{Si-Si(OR)}_3$  (R groups are each a 1-4C alkyl; the six R groups are the same or different from each other) in the presence of water and a catalyst in a solvent. The silica-based coating film is obtained by coating the coating liquid on the surface of a substrate, drying the coated coating at 50-200° C and subsequently baking the dried coating film at 300-500° C. The semiconductor device is obtained by using the silica-based coating film as an interlayer insulating film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) General formula (I)

[Formula 1]

$\text{HSi}(\text{OR})_3$  (I)

It is the trialkoxysilane and the (B) general formula (II) which are expressed with (however, R showing the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and differing even if three R is the same).

[Formula 2]

$(\text{RO})_3\text{Si}-\text{Si}(\text{OR})_3$  (II)

It is coating liquid for silica system coat formation which contains in a solvent the hexa alkoxy disilane expressed with (however, R showing the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and differing even if six R is the same), and contains hydrolysis and the siloxane oligomer by which condensation polymerization may have been carried out under existence of water and a catalyst.

[Claim 2] The silica system coat which dries at 50-200 degrees C after applying on a base front face, and subsequently comes to calcinate coating liquid according to claim 1 at 300-500 degrees C.

[Claim 3] The semiconductor device which used the silica system coat according to claim 3 as the interlayer insulation film.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the semiconductor device which used the coating liquid for silica system coat formation, a silica system coat, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as the approach of the layer insulation of semiconductor devices, such as IC and LSI, hydrolysis and the condensate of a silanol compound are calcinated, and the approach of forming a silica system coat is used well. Although most methods of using 4 organic-functions silane compounds, such as a tetra-ethoxy silane, are learned especially, since the contraction stress generated in case it calcinates and a silica system coat is formed is large, if thickness becomes thick, while saying that a crack occurs, there is a title by the approach only using 4 organic-functions silane compound.

[0003] On the other hand, although the method (JP,4-341705,A, JP,5-105486,A) of forming the silica system coat using hydronalium polysilazane is also proposed, there are problems, like the special equipment which can carry out water addition in forming the perfect silica film at the time of hardening is required.

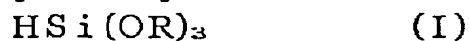
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Invention according to claim 1 removes the fault of said conventional technique, and its thick-film membrane formation nature is good, and it offers the coating liquid for silica system coat formation which can manufacture a silica system coat without generating of a crack. Invention according to claim 2 has good thick-film membrane formation nature, and a silica system coat without generating of a crack is offered. Invention according to claim 3 has good thick-film membrane formation nature, and offers the semiconductor device which has a silica system coat without generating of a crack as an interlayer insulation film.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the (A) general formula (I).

[Formula 3]



It is the trialkoxysilane and the (B) general formula (II) which are expressed with (however, R showing the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and differing even if three R is the same).

[Formula 4]

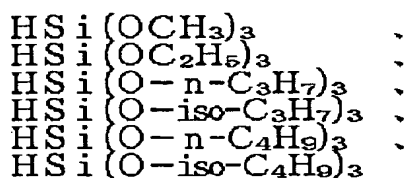


It is related with the coating liquid for silica system coat formation which contains in a solvent the hexa alkoxy disilane expressed with (however, R showing the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and differing even if six R is the same), and contains hydrolysis and the siloxane oligomer by which condensation polymerization may have been carried out under existence of water and a catalyst.

[0006] This invention dries this coating liquid for silica system coat formation at 50-200 degrees C after applying on a base front face, and relates to the silica system coat which it subsequently comes to calcinate at 300-500 degrees C again. This invention relates to the semiconductor device which used this silica system coat as the interlayer insulation film again.

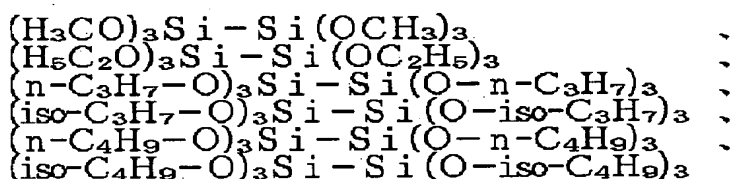
[0007]

[The mode of implementation of invention] Thoria RUKOKISHINRAN expressed with the general formula (I) used for this invention is specifically [Formula 5].



There is \*\*\*\*.

[0008] Moreover, the ethyl trialkoxysilane expressed with the general formula (II) used for this invention is specifically [Formula 6].



There is \*\*\*\*.

[0009] These mixing ratios have the desirable range of 0.2-2.0 mols of hexa alkoxy disilanes to one mol of trialkoxysilane.

[0010] Moreover, moreover the basic catalyst of the acid catalyst of a phosphoric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a maleic acid, a fumaric acid, a formic acid, an acetic acid, etc. or ammonia is specifically mentioned, these additions have the range desirable [ any of an acid catalyst and basic \*\*\*\* are sufficient, and ] as a catalyst used for hydrolysis and a condensation polymerization reaction, of 0.1-0.001 mols to the total amount of one mol of trialkoxysilane and a hexa alkoxy disilane. It is desirable that it is the range of 0.1-10 mols to the total amount of one mol of trialkoxysilane and a hexa alkoxy disilane as an amount of the water to add, and it is especially desirable that it is the range which is 0.5-1.5 mols.

[0011] As a solvent used for this invention, alcohol, a ketone, glycol ether, and acetic-acid YUSUTERU are mentioned, and you may use combining one sort or two sorts or more.

[0012] Next, in order to form an oxide coat using the coating liquid obtained by doing in this way, after applying this coating liquid to \*\*\*\* h, such as GA \*\* SU, ceramics, a silicon wafer, and a silicon wafer with which the circuit was formed, by approaches, such as the dipping method and the revolution applying method, it dries at 100-150 degrees C more preferably, and, subsequently 50-200 degrees C is preferably calcinated at 300-500 degrees C. By such

approach, the membrane formation nature of the silica system coat formed using the coating liquid for this invention silica system coat formation is also good, and, moreover, a dielectric constant also becomes low. A semiconductor device can be obtained by making this silica system coat into the wiring layer mesenterium (insulating interlayer film).

[0013] <BR> [Example] Hereafter, an example explains this invention in detail.

Example 1 trimethoxysilane [ $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ ] After dissolving 50g and 3]50g ( $\text{OCH}_3$ ) of hexamethoxy disilane [ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-Si}$  in ISOPRO pill alcoholic 400g and dropping the mixed liquor of 63g of water, and 1.0g of nitric acids at this in 1 hour, it was made to react under a room temperature further for 24 hours, and the coating liquid for silica film formation was adjusted. After applying this reactant solution on a silicon wafer by 2000rpm using a spinner, when it dried for 1 minute on the hot plate controlled by 150 degrees C and subsequently calcinated among atmospheric air at 450 degrees C with the electric furnace for 1 hour, it was transparent and colorless and the coat without a crack was obtained. It was 0.4 micrometers when the thickness of this coat was measured. Furthermore, when said coating liquid was formed on the conditions same on the silicon wafer with which aluminum wiring with 0.6 micrometers [ in thickness ] and a line & tooth-space width of face of 0.5-5.0 micrometers was formed as the above, the oxide coat without a crack was obtained. next, the wafer in which this oxide coat was formed -- the barrel-type oxygen plasma -- ashing -- generating of a crack was not accepted when it processed with oxygen gas for 20 minutes by 400W using equipment (PR-501made from Yamato science A mold).

[0014] Example of comparison  $1\text{Si}_4(\text{OCH}_3)$  50g,  $\text{CH}_3\text{Si}_3(\text{OCH}_3)$  50g and  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2(\text{OCH}_3)$  After dissolving 40g in isopropyl alcohol 400g and dropping the mixed liquor of 63g of water, and 1.0g of nitric acids at this in 1 hour, it was made to react under a room temperature further for 24 hours, and the coating liquid for silica film formation was adjusted. After applying this reactant solution on a silicon wafer by 2000rpm using a spinner, when it dried for 1 minute on the hot plate controlled by 150 degrees C and subsequently calcinated among Daian at 450 degrees C with the electric furnace for 1 hour, it was transparent and colorless and the coat without a crack was obtained. Furthermore, when said coating liquid was formed on the conditions same on the silicon wafer with which aluminum wiring with a thickness of 0.6 micrometer and a line & tooth-space width of face of 0.5-5.0 micrometers was formed as the above, the oxide coat without a crack was obtained. next, the wafer in which this oxide coat was formed -- the barrel-type oxygen plasma -- ashing -- when it processed with oxygen gas for 20 minutes by 400W using equipment (PR-501made from Yamato science A mold), much crack initiation was accepted into the film.

[0015]

[Effect of the Invention] The coating liquid for silica coat formation in claim 1 is excellent in thick-film membrane formation nature, and even if it carries out oxygen plasma treatment, it can form an oxide coat (silica coat) without generating of a crack. Even if a thick film is possible for the silica coat in claim 2 and it carries out oxygen plasma treatment, it does not have generating of a crack. A thick film is possible, and even if the interlayer insulation film of the semiconductor device in claim 3 carries out oxygen plasma treatment, it does not have generating of a crack, and it is [ therefore ] reliable as a semiconductor device.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12542

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
C 0 9 D 183/05		C 0 9 D 183/05
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12 C
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10 G
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00
3/12	3 3 6	3/12 3 3 6
審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 3 頁)		

(21)出願番号 特願平9-167348

(22)出願日 平成9年(1997)6月24日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 森嶋 浩之

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社半導体・液晶材料事業部開

発センタ内

(72)発明者 野部 茂

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社半導体・液晶材料事業部開

発センタ内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 厚膜成膜性が良好でかつクラックの発生のないシリカ系被膜を製造することができるシリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜及びこのシリカ系被膜を層間絶縁膜として有する半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A)一般式(I)

【化1】



(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、3個のRは同一でも異なってもよい)で表されるトリアルコキシシラン及び(B)一般式(II)

【化2】



(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、6個のRは同一でも異なってもよい)で表されるヘキサアルコキシジシランを溶媒中に水及び触媒の存在下に加水分解及び縮重合した得られるシロキサンオリゴマーを含むシリカ系被膜形成用塗布液、この塗布液を、基体表面上に塗布後、50～200℃で乾燥し、ついで300～500℃で焼成してなるシリカ系被膜並び

にこのシリカ系被膜を層間絶縁膜とした半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式(I)

【化1】



(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、3個のRは同一でも異なってもよい)で表されるトリアルコキシシラン及び(B)一般式(II)

【化2】



(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、6個のRは同一でも異なってもよい)で表されるヘキサアルコキシジシランを溶媒中に水及び触媒の存在下に加水分解及び縮重合した得られるシロキサンオリゴマーを含むシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項2】 請求項1記載の塗布液を、基体表面上に塗布後、50～200℃で乾燥し、ついで300～500℃で焼成してなるシリカ系被膜。

【請求項3】 請求項3記載のシリカ系被膜を層間絶縁膜とした半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系被膜形成用塗布液、シリカ系被膜及びそれを用いた半導体装置に関する。

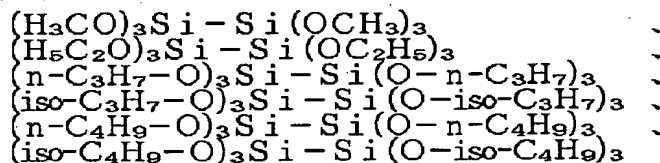
【0002】

【従来の技術】従来、IC、LSI等の半導体素子の層間絶縁の方法として、シラノール化合物の加水分解・縮合物を焼成し、シリカ系被膜を形成する方法がよく用いられている。なかでも、テトラエトキシシラン等の4官能シラン化合物を用いる方法が最も多く知られているが、4官能シラン化合物のみを用いる方法では、焼成してシリカ系被膜を形成する際に発生する収縮応力が大きいために、膜厚が厚くなるとクラックが発生するという問題がある。

【0003】一方、ヒドロポリシラザンを用いたシリカ系被膜の形成法(特開平4-341705号公報、特開平5-105486号公報)も提案されているが完全なシリカ膜を形成するには硬化時に水添加できる特殊な装置が必要であること等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1に記載の発明は、前記従来技術の欠点を除去し、厚膜成膜性が良好で\*



などがある。

【0009】これらの混合比は、トリアルコキシシラン

\* かつクラックの発生のないシリカ系被膜を製造することができるシリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。請求項2に記載の発明は、厚膜成膜性が良好でかつクラックの発生がないシリカ系被膜を提供するものである。請求項3に記載の発明は、厚膜成膜性が良好でかつクラックの発生のないシリカ系被膜を層間絶縁膜として有する半導体装置を提供するものである。

【0005】

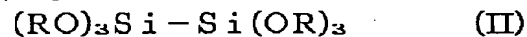
【課題を解決するための手段】本発明は、(A)一般式(I)

【化3】



(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、3個のRは同一でも異なってもよい)で表されるトリアルコキシシラン及び(B)一般式(II)

【化4】



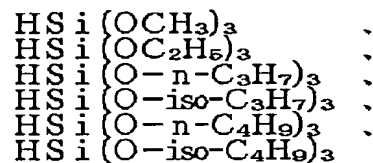
(ただし、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、6個のRは同一でも異なってもよい)で表されるヘキサアルコキシジシランを溶媒中に水及び触媒の存在下に加水分解及び縮重合した得られるシロキサンオリゴマーを含むシリカ系被膜形成用塗布液に関する。

【0006】本発明は、また、このシリカ系被膜形成用塗布液を、基体表面上に塗布後、50～200℃で乾燥し、ついで300～500℃で焼成してなるシリカ系被膜に関する。本発明は、また、このシリカ系被膜を層間絶縁膜とした半導体装置に関する。

【0007】

【発明の実施の態様】本発明に用いられる一般式(I)で表わされるトリアルコキシシランは、具体的には

【化5】



などがある。

【0008】また、本発明に用いられる一般式(II)で表されるエチルトリアルコキシシランは、具体的には

【化6】

1モルに対してヘキサアルコキシジシラン0.2～2.0モルの範囲が好ましい。

【0010】また、加水分解・縮重合反応に用いられる触媒としては、酸触媒、塩基性触媒のいずれでも良く、具体的にはリン酸、硝酸、硫酸、マレイン酸、フマル酸、ギ酸、酢酸などの酸触媒或いはアンモニアなどの塩基性触媒が挙げられる、またこれらの添加量は、トリアルコキシシランとヘキサアルコキシシランの総量1モルに対して0.1~0.001モルの範囲が好ましい。添加する水の量としては、トリアルコキシシランとヘキサアルコキシシランの総量1モルに対して0.1~10モルの範囲であることが好ましく、特に0.5~1.5モルの範囲であることが好ましい。

【0011】本発明に用いられる溶媒としては、アルコール、ケトン、グリコールエーテル、酢酸ユステル類などが挙げられ1種或いは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】次に、このようにして得られた塗布液を用いて酸化物被膜を形成するには、該塗布液をガラス、セラミックス、シリコンウエハー、回路の形成されたシリコンウエハー等の基体上に、浸漬法、回転塗布法等の方法で塗布した後、好ましくは50~200℃、より好ましくは100~150℃で乾燥し、ついで、好ましくは300~500℃で焼成する。このような方法により、本発明シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成したシリカ系被膜は、成膜性も良好で、しかも誘電率も低くなる。このシリカ系被膜を配線層間膜（絶縁層間膜）として半導体素子を得ることができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

#### 実施例1

トリメトキシシラン〔 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 〕50gとヘキサメトキシシラン〔 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〕50gをイソプロピルアルコール400gに溶解し、これに水63gと硝酸1.0gの混合液を1時間で滴下した後、更に室温下で24時間反応させシリカ膜形成用塗布液を調整した。この反応物溶液をスピナーを用いて2000rpmでシリコンウエハー上に塗布した後、150℃に制御されたホットプレート上で1分間乾燥し、ついで電気炉で450℃で大気中1時間焼成した\*

＊ところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ、0.4μmであった。更に前記塗布液を、厚さ0.6μm、ライン&スペース幅0.5~5.0μmのアルミ配線が形成されたシリコンウエハー上に前記と同様な条件で成膜したところ、クラックのない酸化物被膜が得られた。次に、この酸化物被膜を形成したウエハーをバレル型酸素プラズマ灰化装置（ヤマト科学製PR-501A型）を用いて400Wで20分間、酸素ガスで処理したところクラックの発生は認められなかった。

#### 【0014】比較例1

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  50g、  
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  50g及び  
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  40g

をイソプロピルアルコール400gに溶解し、これに水63gと硝酸1.0gの混合液を1時間で滴下した後、更に室温下で24時間反応させシリカ膜形成用塗布液を調整した。この反応物溶液をスピナーを用いて2000rpmでシリコンウエハー上に塗布した後、150℃に制御されたホットプレート上で1分間乾燥し、ついで電気炉で450℃で大気中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。更に前記塗布液を、厚さ0.6μm、ライン&スペース幅0.5~5.0μmのアルミ配線が形成されたシリコンウエハー上に前記と同様な条件で成膜したところ、クラックのない酸化物被膜が得られた。次に、この酸化物被膜を形成したウエハーをバレル型酸素プラズマ灰化装置（ヤマト科学製PR-501A型）を用いて400Wで20分間酸素ガスで処理したところ膜中に多数のクラック発生が認められた。

#### 【0015】

【発明の効果】請求項1におけるシリカ被膜形成用塗布液は厚膜成膜性に優れ、酸素プラズマ処理をしてもクラックの発生のない酸化物被膜（シリカ被膜）を形成することができる。請求項2におけるシリカ被膜は厚膜が可能で酸素プラズマ処理をしてもクラックの発生がない。請求項3における半導体装置の層間絶縁膜は厚膜が可能で酸素プラズマ処理をしてもクラックの発生のないものであり、従って半導体装置として信頼性が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 榎本 和宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社半導体・液晶材料事業部開発センタ内